



JPW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Docket No: Q79763

Seiji YAMASHITA

Appln. No.: 10/776,633

Group Art Unit: 2879

Confirmation No.: 1767

Examiner: Bumsuk Won

Filed: February 12, 2004

For: ELECTROLUMINESCENCE DEVICE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

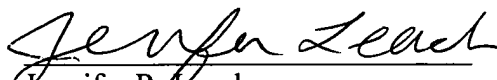
Respectfully submitted,

SUGHRUE MION, PLLC
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

WASHINGTON OFFICE

23373

CUSTOMER NUMBER


Jennifer R. Leach
Registration No. 54,257

Enclosures: Japan 2003-037476

Date: May 5, 2006

Appl. No. 10/776,633
Docket No. Q79763
Submission of Priority Document
Japan 2003-037476

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 1 4 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 3 7 4 7 6
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 3 7 4 7 6]

願 人
plicant(s): 富士写真フイルム株式会社

CERTIFIED COPY OF
PRIORITY DOCUMENT

2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 PF03313026

【提出日】 平成15年 2月14日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H05B 33/14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

【氏名】 山下 清司

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

【識別番号】 100076439

【弁理士】

【氏名又は名称】 飯田 敏三

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 016458

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9800119

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エレクトロルミネッセンス粒子およびそれを用いた素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 平均球相当径が、 $0.1\ \mu\text{m}$ 以上～ $5.0\ \mu\text{m}$ 以下で粒子径の変動係数が3%以上30%以下であり、ドナーアクセプター型発光するエレクトロルミネッセンス粒子。

【請求項 2】 請求項 1 において、該粒子の少なくとも30%以上が、1粒子あたり10枚以上の積層欠陥を有する事を特徴とするエレクトロルミネッセンス粒子。

【請求項 3】 請求項 1 ないし 2 において、該粒子が $0.1\ \mu\text{m}$ 以上の厚みを有する非発光性のシェルに覆われていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス粒子。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 2 に記載の粒子を含有し、蛍光体粒子層の厚みが、 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上 $20\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エレクトロルミネッセンス粒子（EL粒子）及び低電圧で高い発光輝度を有する交流駆動型の分散型無機エレクトロルミネッセンス素子（EL素子）に関するものである。

【0002】

交流駆動型エレクトロルミネッセンス材料（素子）は、平面型の発光光源として開発が進められ、近年では各種電子機器の多様化とともに、その表示素子として用いられている他、装飾用ディスプレイ材料に、また最近では大型のフラットパネルディスプレイの開発も行われている。

【0003】

【従来の技術】

エレクトロルミネッセンス材料（素子）は、高誘電体中に蛍光体粒子（エレクトロルミネッセンス粒子）を分散させた構造を有する。

トロルミネッセンス粒子)を分散してなる粒子分散型エレクトロルミネッセンス材料と、主に蒸着により誘電体層間に蛍光体薄膜を挟む形式の薄膜型素子とに大別される。前者の粒子分散型エレクトロルミネッセンス素子は、均一な面光源として大面積化等が容易である特徴を持つが、発光にしばしば100V以上の高い電圧を必要とし、かつ輝度や効率が低い問題を抱えている(例えば非特許文献1及び2)。

【0004】

分散型は、少なくとも一方が光透過性の一对の導電性電極シート間に、フッ素系ゴムあるいはシアノ基を有するポリマーのような高誘電性ポリマー中に蛍光体粉末を含んで成る発光層が設置された素子であり、さらに絶縁破壊を防ぐ為に高誘電性ポリマー中にチタン酸バリウムのような強誘電体の粉末を含んで成る誘電体層が設置されるのが通常の形態である。ここで用いられる蛍光体粉末は通常ZnSを母体とし、これにCu、Mn、Ce、Cl、Al等のイオンが適量ドーピングされている。

いわゆるドナーと呼ばれる電子捕獲中心としては、Cl、Alなどが上げられる。また、アクセプターと呼ばれる正孔捕獲中心としては、CuおよびZn空孔が上げられる。当技術分野では、例えば電子を捕獲したClないしAlと正孔を捕獲したCu間の発光は、DA発光(ドナーアクセプター発光)と呼ばれ、電子を捕獲したClないしAlと正孔を捕獲したZn空孔との反応は、SA発光と呼ばれる。

これらに関しては、蛍光体ハンドブック第2章2-7 P143~P157 蛍光体同学会編 オーム社 1987年12月発行 に詳細に記載されている。

これらのエレクトロルミネッセンス粒子は、通常20 μ m以上の粒子サイズを有する不定形粒子であり、900℃以上の高温炉で焼成法(固相反応)で粒子形成される。従って、核形成-成長を分離した成長様式を取ることが出来ず、成長ルツボ内での粒子の対流も期待できないため、温度や雰囲気ローカリティーの影響も受けやすく、サイズの増大とともに粒子サイズ分布は、広がってしまう。すなわち成長と共に大きくなる粒子は、大きくなり、小さい粒子は成長が遅く、分布が広がることになる。結果として、発光特性の粒子間分布が大きくなり、

高電圧を印加しないと高輝度が得にくくなる。

【0005】

分散型は、高温プロセスを用いない為、プラスチックを基板としたフレキシブルな素子が可能であること、真空装置を使用することなく比較的簡便な工程で、低コストで製造が可能であること、また発光色の異なる複数の蛍光体粒子を混合することで素子の発光色の調節が容易であるという特長を有し、LEDなどのバックライト、表示素子へ応用されている。しかしながら、発光輝度および効率が低いことや高輝度発光に100V以上の高電圧が必要なことから、応用範囲が限られており、更なる発光輝度および発光効率の改良が望まれている。

【0006】

発光輝度や発光電圧を下げる手段として、蛍光体層の膜厚を薄くすることで蛍光体層内の電界を高める方法が広く知られている。しかしながら、通常、蛍光体粒子が20 μm 以上の場合、膜厚を60 μm 以下に押さえようとするすると平滑な蛍光体層を塗布しようとするすると凹凸ができてしまい素子の耐電圧性能の低下や寿命の低下、発光の不均一が起きてしまう。一方粒子の小サイズ化は、輝度低下を招く事がよく知られており、特に5 μm を切る様な粒子では、蛍光体層を薄層化することはできても、高輝度、高効率化と両立しない事が当業界で広く知られている。

【0007】

薄膜型素子は導電性基板上に一对の誘電体層とその間に挟まれた均質な発光層とから成る。これらの膜は真空プロセスによって形成され、サブミクロンの薄膜である。発光層の材質としてはZnSが代表的であり、これに発光中心としてMn, Cuなどのイオンがドーピングされている。これらの基本的な層に加えて絶縁破壊を防ぐ為の絶縁層、層間でのイオンの移動を防ぐ拡散障壁層などが付加される場合もある。

【0008】

ところがこの薄膜型は薄い積層構造に高電圧を印加して駆動する為に膜の欠損部で破壊的な絶縁破壊が起きる可能性があり、この為に防塵等、製造上の管理が必要であるなど、大面積の素子の製造に困難が伴っていた。

従って、薄膜型は、表示素子用途の素子化には向くが、大面積化やプロセスの簡略化は、困難で均一な大面積光源を実現した例は無い。

【0009】

【非特許文献1】

「エレクトロルミネッセントディスプレイ」猪口敏夫著 産業図書
1991年7月発行

【非特許文献2】

「ディスプレイ」小林駿介、遠山嘉一編 丸善株式会社 1993年
3月発行

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高輝度・高効率で低電圧でも発光する粒子分散型エレクトロルミネッセンス素子とそれに用いるのに好適なエレクトロルミネッセンス粒子を提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、以下の手段で実現する事ができる。

(1) 平均球相当径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上 $\sim 5.0\mu\text{m}$ 以下で粒子径の変動係数が3%以上30%以下であり、ドナーアクセプター型発光するエレクトロルミネッセンス粒子。

(2) (1)において、該粒子の少なくとも30%以上が、1粒子あたり10枚以上の積層欠陥を有する事を特徴とするエレクトロルミネッセンス粒子。

(3) (1)ないし(2)において、該粒子が $0.1\mu\text{m}$ 以上の厚みを有する非発光性のシェルに覆われていることを特徴とするエレクトロルミネッセンス粒子。

(4) (1)ないし(2)に記載の粒子を含有し、蛍光体粒子層の厚みが、 $0.5\mu\text{m}$ 以上 $20\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするエレクトロルミネッセンス素子。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明に好ましく用いられる粒子の母体材料としては、具体的には第Ⅱ族元素と第Ⅲ族元素とから成る群から選ばれる元素の一つあるいは複数と、第Ⅴ族元素と第Ⅵ族元素とから成る群から選ばれる一つあるいは複数の元素とから成る半導体の微粒子であり、必要な発光波長領域により任意に選択される。

例えば、CdS, CsSe, CdTe, ZnS, ZnSe, ZnTe, GaP, GaAsなどが挙げられるが、CdS, CdSe, CdTeなどが好ましく用いられる。

しかしながら、低駆動電圧で発光するために、粒子内部に電子発生と発光の機能を有するDA型発光粒子であることが必要である。

【0013】

本発明の蛍光体粒子の好ましい粒子サイズは、0.1 μm 以上～5 μm 以下であるが、より好ましくは、0.1 μm 以上～3 μm 以下であり、特に好ましくは、0.5 μm 以上～3 μm 以下である。粒子サイズ（粒子球相当径）の変動係数は、3%以上30%以下が好ましいが、より好ましくは、3%～20%がこのましく、特に3%以上15%以下が好ましい。本発明で規定する蛍光体粒子の粒子サイズは、発光性の粒子の直径を意味し、後述するような該粒子上に被覆される非発光シェル層の厚みを含まない。

ただし素子作成においては、意図して平均粒子サイズの異なる複数の粒子を別個に調製し、これを混合して用いることも出来る。

【0014】

本発明における蛍光体微粒子は、当業界で広く用いられる焼成法（固相法）で形成することができる。例えば、硫化亜鉛の場合、液相法で10 nm～50 nmの微粒子粉末（通常生粉と呼ぶ）を作成し、これを一次粒子として用い、これに付活剤ないし共付活剤と呼ばれるドナー・アクセプターとなる不純物を混入させて坩堝にて900℃～1300℃の高温で焼成し、粒子を得る。

また、レーザー・アブレーション法、有機金属化合物蒸気と硫化水素ガスとの気相反応による方法などの気相法と複分解法、プレカーサーの熱分解反応による方法等の液相法が好ましく用いられる。また、液相法の具体的方法は構成元素に

より適時選択される。例えば、J. Am. Chem. Soc. 115巻、8706ページ(1993)に記載されているように高温の配位性溶媒中で有機金属化合物を熱分解して目的の半導体微粒子を得る方法、J. Mater. Sci. 35巻5933ページに記載されている酢酸カドミウムとチオアセトアミドとの反応のような、先駆体の分解とこれに続く複分解反応で目的とする半導体を得る方法、また、Chem. Mater. 12巻、73ページに記載されるように、元素を供給源とし、その酸化還元を伴う複分解反応で半導体化合物を得る方法、第V族元素と第VI族元素の金属塩Mater. Sci. 35巻(6号), 1375ページ(2000年)に記載されるようにミセル構造中でコアシェルのCdSe/CdS微粒子を作成する方法、などを応用して用いる事ができる。これら先駆体の分解は熱による分解の促進の他、超音波、マイクロ波、紫外線、 γ 線などの照射などを用いることが出来る。また場合によっては水熱法のように加圧下での反応を用いることも出来る。

【0015】

また、構成元素の先駆体を用いず、構成する金属イオンとカルゴゲンアニオンを直接の沈殿反応による場合には、両者の溶液の急速混合が必要で、ダブルジェット式の混合器を用いるのが好ましい。このような高効率の混合装置としては、例えば特開平10-43570号に記載されているような装置が有効である。

【0016】

これらの方法において調製条件を制御して、本発明の $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5\mu\text{m}$ 以下のサイズのドナー・アクセプター発光型微粒子を得ることが出来る。

また、これらの粒子のうち30%以上に10枚以上の積層欠陥を有する事が本発明では、重要である。特に60%以上の粒子で10枚以上の積層欠陥を有する事が好ましく、特に好ましくは、90%以上の粒子で積層欠陥を有することが好ましい。

ここで述べる積層欠陥とは、双晶面ならびに相界面を指す。硫化亜鉛を例にあげるならば、これらの面は、通常 $\{111\}$ 面に垂直な面欠陥となる。積層欠陥に関する一般的な記載は、B. Henderson著 堂山昌男 訳 「格子欠陥」第1章と第7章 丸善株式会社 に詳細に記載されている。硫化亜鉛の場合

には、Andrew C、Wright and Ian V. F、Viney
Philosophical Mag. B、2001、Vol. 81, No. 3
、p279-p297に記載されている。

【0017】

蛍光体粒子は、粒子の表面に非発光シェル層を有することがより好ましい。このシェル付けは、蛍光体粒子のコアとなる半導体微粒子の調製に引き続いて化学的な方法を用いて0.1 μm 以上の厚みで設置するのが好ましい。好ましくは0.1 μm 以上1.0 μm 以下ある。

【0018】

非発光シェル層は、母体蛍光体粒子上に形成した同一組成で発光中心を含有しない物質から作成する事ができる。また、母体蛍光体粒子材料上にエピタキシャルに成長させた異なる組成の物質により形成する事ができる。

さらに、 Y_2O_3 や BaTiO_3 、 ZnO などの超微粒子を吸着させたあと焼成する事でも形成することができる。

非発光シェル層に期待する重要な点は、粒子内部で発生した光が粒子と分散体の界面に達した時の入射角が大きくなり、結果として光の取り出し効率が上がることを期待しており、母体蛍光体の屈折率に対してシェル層を形成する物質の屈折率に大きな差異が無い事が好ましい。

このシェル層の厚みは、0.1 μm 以上3 μm 未満が好ましい。特に好ましいのは、0.2 μm 以上2 μm 未満である。

【0019】

本発明のEL素子において、蛍光体発光層の形成後、必要により加熱処理を施すことが好ましい。加熱は非酸化性雰囲気、例えば酸素を含まない雰囲気、窒素雰囲気、硫化水素雰囲気、水素雰囲気などで行うのが好ましい。温度は100℃から1000℃の範囲が好ましく、加熱時間は30分から3時間の範囲で行うのが好ましい。蛍光体発光層の厚みは0.5～20 μm であり、好ましくは0.8～10 μm である。

【0020】

本発明の誘電体層は、誘電率と絶縁性が高く、且つ高い誘電破壊電圧を有する

材料であれば任意のものが用いられる。これらは金属酸化物、窒化物から選択され、例えば BaTiO_3 , KNbO_3 , BaTiO_3 , LiNbO_3 , LiTaO_3 , Ta_2O_3 , BaTa_2O_6 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , AlON などが用いられる。これらは均一な膜として設置されても良いし、また粒子構造を有する膜として用いても良い。例えば、Mat. Res. Bull. 36 巻 1065 ページに記載されているように BaTiO_3 微粒子と BaTiO_3 ゾルとから構成した膜などが用いられる。

膜厚みは、膜の誘電率にもよるが、一般的には誘電破壊あるいは異物等に膜の欠陥部からの絶縁破壊が起きない限りにおいては薄い方が発光層にかかる電圧が高く出来るので好ましいが、膜の構成、調製法により適時選択される。

【0021】

誘電膜の調製法はスパッター、真空蒸着等の気相法であっても良く、この場合膜の厚みは通常 $100 \sim 1000 \text{ nm}$ の範囲で用いられる。また誘電体の微粒子分散物、あるいはゾルをスピコート法、ディップ法、バーコート法、スクリーンプリント法、あるいはスプレー塗布法などを用いて塗布した後、電気炉、赤外線ランプ、マイクロ波等の手段で焼結させることで製膜することも出来る。強誘電体の微粒子を用いる場合には、誘電体の膜厚みが $10 \mu\text{m}$ から $50 \mu\text{m}$ の範囲が好ましく用いられる。

【0022】

誘電体層は、これに隣接して薄い発光層を設置する為に発光層側の面は十分な平滑性を有する必要がある、この為、誘電体粒子を用いた膜の場合には、例えば米国特許 5,432,015 号に記載されるように平滑性の良い第二の誘電体層を設置したり、Mat. Res. Bull. 36 巻 1065 ページに記載されているように BaTiO_3 粒子の隙間を BaTiO_3 ゾルで充填することで表面平滑性の膜とすることが好ましい。

【0023】

本発明の EL 素子には、その他必要に応じて附加的な層を設置することが出来る。

例えば、ピンホール等の原因で絶縁破壊を防止する目的で、あるいは誘電体層

と発光層の間で望ましくない構成元素の移動を防止する目的で、酸化珪素、酸化アルミニウムのような薄膜層を、また発光層への効果的な電子注入の為に例えば酸化イットリウム、酸化ハフニウムの薄層のような注入層を発光層に隣接して設けることができる。

【0024】

本発明でいう導電性基板とは、基板自体が導電性を有するものでも、あるいは非伝導性の基板上に導電性の電極層を設けたものでも良い。基板としては、必要な物理強度と耐熱性、平面性をもつものであれば任意のものが用いられる。通常金属、ガラス、セラミックス材料が用いられ、好ましくは、アルミナ、ジルコニア製の基板を挙げることが出来る。

【0025】

本発明のEL素子において、少なくとも誘電体層および発光層をその間に挟む、一对の電極のうち少なくとも一方は透明性のある電極が用いられるのが通常の形態である。この為に用いられる透明電極は一般的に用いられる任意の透明電極材料が用いられる。例えば錫ドーパ酸化錫、アンチモンドーパ酸化錫、亜鉛ドーパ酸化錫などの酸化物、銀の薄膜を高屈折率層で挟んだ多層構造、ポリアニリン、ポリピロールなどの π 共役系高分子などが挙げられる。

これら透明電極にはこれに串型あるいはグリッド型等の金属細線を配置して通電性を改善することも好ましい。

【0026】

光を取り出さない側の背面電極は、導電性の有る任意の材料が使用出来る。金、銀、白金、銅、鉄、アルミニウムなどの金属、グラファイトなどの中から、作成する素子の形態、作成工程の温度等により適時選択されるが、導電性さえあればITO等の透明電極を用いても良い。

【0027】

本発明のEL素子は透明基板上に順次、透明電極層、誘電体層、発光層、誘電体層、背面電極を設置し、基板側から光を取り出すようにした素子構成でも、また光不透過性の基板上に順次、電極層、誘電体層、発光層、透明電極層を設け、基板とは反対側に光を取り出すようにした素子構成でも良い。誘電体層を発光層

の両側に設置する構成が安定作動のために好ましいが、この場合、光を取り出す側の誘電体層は十分な光透過性のある層であることが必要である。また必要によっては光をエッジ部から取り出すことも出来る。この場合は双方の電極は光反射性の材料で構成される。

【0028】

本発明のEL素子は、最後に適当な封止材料を用いて、外部環境からの湿度の影響を排除するよう加工される。素子の基板自体が十分な遮蔽性を有する場合には、作成した素子の上方に遮蔽性のシートを重ね、周囲をエポキシ等の硬化材料を用いて封止する。

このような遮蔽性のシートは、ガラス、金属、プラスチックフィルム等の中から目的に応じて選択される。

【0029】

【実施例】

次に本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

実施例 1

1) 本発明の硫化亜鉛微粒子の調製

平均粒子径 20 nm の ZnS 粒子粉末 25 g に融剤として $MgCl_2$ を 5 g 添加し、さらに硫酸銅を ZnS に対し 0.07 モル% 添加した乾燥粉末をアルミナ製ルツボに入れて 1250℃ で 1 時間焼成したのち急冷した。そののち粉末を取り出し、ボールミルにて粉碎分散し、さらに $ZnCl_2$ 5 g と硫酸銅を ZnS に対し 0.10 モル% 添加したのち $MgCl_2$ を 1 g 加え、乾燥粉末を作成し、再度アルミナルツボに入れて 700℃ で 2 時間焼成した。このとき雰囲気として 10% の硫化水素ガスをフローさせながら焼成を行なった。

焼成後の粒子は、再度粉碎し、40℃ の H_2O に分散・沈降、上澄み除去を行なって洗浄したのち、塩酸 10% 液を加えて分散・沈降、上澄み除去を行い、不要な塩を除去して乾燥させた。さらに 10% の KCN 溶液を 70℃ に加熱して表面の Cu イオン等を除去した。こうにして作成した粒子を蛍光体粒子 A-1 とした。

一次粒子の粒子径並びに、第一焼成時の焼成時間と融剤の量ならびに種類（具

体的には、NaCl や KCl、 NH_3Cl などへの変更や、一部置き換え、追添加) を変える以外は、全く同様にして蛍光体粒子 A-2 ~ A-8 を作成した。このようにして得られた蛍光体粒子 A-1 ~ A-8 は、該粒子の少なくとも 30% 以上が、1 枚あたり積層欠陥を 10 枚以上有していた。

得られた蛍光体を電子顕微鏡で観察し、600 粒子の平均から平均球相当径とその変動係数を算出した。平均球相当系は、蛍光体粒子を楕円形と仮定して体積を求め、さらに球相当直径に換算して求めた。結果を表 1 に示す。

【0030】

【表 1】

表 1

	平均球相当径	球相当径の変動係数
A-1	23.3 μm	40%
A-2	13.1 μm	30%
A-3	7.0 μm	23%
A-4	4.3 μm	33%
A-5	0.7 μm	34%
A-6	5.8 μm	25%
A-7	4.5 μm	27%
A-8	3.1 μm	20%
A-9	1.1 μm	15%

【0031】

2) 蛍光体層の塗布

1) で作成した蛍光体を 30% 濃度のシアノレジン液に分散し、ITO (インジウム錫酸化物) を塗布したガラス基板上に表 2 の厚みになる様塗布試料 B-1 ~ B-45 を作成した。蛍光体の塗布量は、いずれの場合も 100 g/m² になる様塗布液を調整した。

【0032】

【表 2】

表 2

塗布試料No.	使用蛍光体粒子	蛍光体層厚み(μm)	備考
B-1	A-1	50	比較例
B-2	A-1	25	比較例
B-3	A-1	15	比較例
B-4	A-1	8	比較例
B-5	A-1	2	比較例
B-6	A-2	50	比較例
B-7	A-2	25	比較例
B-8	A-2	15	比較例
B-9	A-2	8	比較例
B-10	A-2	2	比較例
B-11	A-3	50	比較例
B-12	A-3	25	比較例
B-13	A-3	15	比較例
B-14	A-3	8	比較例
B-15	A-3	2	比較例
B-16	A-4	50	比較例
B-17	A-4	25	比較例
B-18	A-4	15	比較例
B-19	A-4	8	比較例
B-20	A-4	2	比較例
B-21	A-5	50	比較例
B-22	A-5	25	比較例
B-23	A-5	15	比較例
B-24	A-5	8	比較例
B-25	A-5	2	比較例
B-26	A-6	50	比較例
B-27	A-6	25	比較例
B-28	A-6	15	比較例
B-29	A-6	8	比較例
B-30	A-6	2	比較例
B-31	A-7	50	本発明
B-32	A-7	25	本発明
B-33	A-7	15	本発明
B-34	A-7	8	本発明
B-35	A-7	2	本発明
B-36	A-8	50	本発明
B-37	A-8	25	本発明
B-38	A-8	15	本発明
B-39	A-8	8	本発明
B-40	A-8	2	本発明
B-41	A-9	50	本発明
B-42	A-9	25	本発明
B-43	A-9	15	本発明
B-44	A-9	8	本発明
B-45	A-9	2	本発明

【0033】

3) 誘電体層用スラリーの調製

チタンテトライソプロポキシドの0.37 gを10mlのエタノールに添加し、これに乳酸の4%エタノール溶液の5mlを攪拌しつつ添加し、更に酢酸バリウムの0.51 gを含む酢酸水溶液5mlを加えた後、60℃で5時間攪拌しながら放置した。これに、予め水とメタノールの1:1混合液で分散したチタン酸バリウムの微粉末 (Cabot Corp, X7R) 1.5 gを攪拌しつつ加え、冷却しつつ超音波で30分間処理をして、均一なスラリーを調製した。

4) 誘電体層の形成

0.63 mm厚みで50 mm角のアルミナ基板上に3 cm角のサイズで背面電極として金を蒸着し、これを覆うように4 cm角でこの上に前記スラリーをスクリーンプリント法により塗布した。塗布後100℃で1時間乾燥した後600℃で1時間加熱処理を行なった。形成された膜は表面平滑性の良く、膜の厚みは18 μ mであった。

5) 上部透明電極の形成

発光層までを形成した基板にマスクをつけ、発光層の上にスパッター法により背面電極と対向する位置に3 cm角の大きさでITO膜を形成した。膜の厚みは約200 nmで面積抵抗は約60 オームであった。

6) 封止

上記素子の透明電極から、銀ペーストを用いて外部接続用の端子を取り出した後、素子を2枚のガラス板に挟んで、その周囲をエポキシ樹脂で固めて封止した。

【0034】

7) 発光特性の測定

作成した素子に記録書き込みのテスト

この記録媒体に、光学系に正弦波信号発生器と電力増幅器を用いて、交流電場を印加し、発光強度をトプコン社製輝度計BM-9により測定した。駆動条件は1 kHzで200 Vとした。得られた結果を表-3に示した。輝度は、相対輝度で示した。

【0035】

【表3】

表 3

塗布試料No.	相対輝度	その他	備考
B-1	100		比較例
B-2	120	数分で発光せず	比較例
B-3	150	数分で発光せず	比較例
B-4	発光せず		比較例
B-5	発光せず		比較例
B-6	80		比較例
B-7	100		比較例
B-8	200	数分で発光せず	比較例
B-9	発光せず		比較例
B-10	発光せず		比較例
B-11	30		比較例
B-12	50		比較例
B-13	60		比較例
B-14	110	数分で発光せず	比較例
B-15	発光せず		比較例
B-16	5		比較例
B-17	10		比較例
B-18	20		比較例
B-19	60		比較例
B-20	110	数分で発光せず	比較例
B-21	1		比較例
B-22	3		比較例
B-23	10		比較例
B-24	20		比較例
B-25	80		比較例
B-26	10		比較例
B-27	20		比較例
B-28	30		比較例
B-29	65		比較例
B-30	95		比較例
B-31	115		本発明
B-32	120		本発明
B-33	150		本発明
B-34	200		本発明
B-35	250		本発明
B-36	110		本発明
B-37	130		本発明
B-38	210		本発明
B-39	230		本発明
B-40	290		本発明
B-41	130		本発明
B-42	180		本発明
B-43	220		本発明
B-44	300		本発明
B-45	330		本発明

【0036】

表3に明らかな様に本発明の粒子を用いたEL素子並びに本発明のEL素子が、高い輝度を示す事が明らかである。

【0037】

実施例2

硫化ナトリウム水溶液0.6モルと硝酸亜鉛0.6モルの水溶液を300℃に加熱した密閉型の反応釜中に1分間に0.01モルの添加速度で1時間かけて添加した。このとき反応釜中には、あらかじめ0.6モルのNaCl溶液1リットルを用意した。液のpHは、硫酸を用いて2以下に調整した。このとき硫酸銅溶液を亜鉛に対し0.1モル%定量で添加した。このようにして粒子を調製したところ、平均粒子径 $1\mu\text{m}$ 、変動係数23%の本発明の粒子C-1作成した。これに対しNaCl濃度、温度、添加速度、pH、あらかじめ反応釜に添加した硫化ナトリウムの過剰量を変えて粒子C-2～C-6を作成した。各々の粒子の特徴を表4に示す。積層欠陥の数は、透過型電子顕微鏡を用い、粒子を軽くボールミルで、碎いて電子線の透過する粒子を作成し評価した。

【0038】

【表4】

表4

	平均球相当径	変動係数	積層欠陥が10枚以上の粒子比率
C-1	1.0	17%	19%
C-2	0.9	15%	26%
C-3	1.1	18%	35%
C-4	0.8	16%	53%
C-5	1.0	17%	66%
C-6	1.1	20%	70%

【0039】

表4に示した粒子を用い、実施例1の素子B-45と全く同様にして、素子D-1～6を作成した。実施例1と全く同様にして、素子の輝度特性を評価した。結果を表5に示す。素子B-1の輝度を100とした時の相対輝度で評価した。

【0040】

【表 5】

表 5

	輝度
D-1	1 1 0
D-2	1 2 0
D-3	1 6 0
D-4	2 3 0
D-5	3 0 0
D-6	3 0 0

【0041】

本発明の積層欠陥が10枚以上の粒子が30%を超えた粒子は、高い輝度特性を示した。

【0042】

実施例 3

実施例 2 で作成した本発明の粒子 D-5 を種晶に用いて、さらに厚み 0.25 μm の硫化亜鉛のシェル付けを行なった。この粒子を用いて、実施例 2 の素子 D-5 と全く同様にしてエレクトロルミネッセンス素子を作成し、その輝度を測定したところ、相対輝度 400 を得た。

【0043】

【発明の効果】

本発明の EL 素子は高輝度・高効率で低電圧で発光するという優れた効果を奏する。本発明の EL 粒子は、上記の EL 素子の発光層の形成に好適である。特にこの EL 粒子は粒子分散型薄膜状の EL 素子とするのに適している。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高輝度・高効率で低電圧でも発光する粒子分散型エレクトロルミネッセンス素子とそれに用いるのに好適なエレクトロルミネッセンス粒子を提供する。

【解決手段】 平均球相当径が、 $0.1\mu\text{m}$ 以上～ $5.0\mu\text{m}$ 以下で粒子径の変動係数が3%以上30%以下であり、ドナーアクセプター型発光するエレクトロルミネッセンス粒子。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 3 7 4 7 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 2 0 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社